

Zersetzung der freien Phenäthylimido-phenäthylthiocarbaminsäure-methylester.

In einem mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Kölbchen wird 1 g *d*-Phenäthylimido-phenäthylthiocarbaminsäure-methylester in einem Gemisch von 30 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser gelöst und während 5 Stunden im Wasserbade beinahe bis zum Sieden erhitzt. Dann und wann wird ein langsamer Luftstrom durch das Kölbchen gesogen. Die durchströmende Luft wird dann durch eine Waschflasche mit einer verdünnten Lösung von Bleiacetat geleitet. Das beim Zerfall der Base entstandene Methylmercaptan wird vom Bleiacetat teilweise absorbiert.

Das Bleimethylmercaptid scheidet sich als ein zuerst gelber, dann brauner, deutlich krystallinischer Niederschlag aus.

0.1341 g Sbst.: 0.1285 g PbSO_4 (bei Abrauchen mit Schwefelsäure).
 $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$. Ber. Pb 69. Gef. Pb 66.

Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisiert der entstandene *d*-Diphenäthyl-harnstoff in langen, feinen Nadeln aus, die dem entsprechenden Thiocarbamid zum Verwechseln ähnlich sind, aber erst bei 210° schmelzen.

0.0933 g *d*-Diphenäthyl-harnstoff, in Alkohol vom spez. Gew. 0.80 zu 25 ccm gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr $\alpha_1 = +28'$; $[\alpha]_D = +590$.

Auch die anderen drei Diphenäthylharnstoffe sind dargestellt. *l*-Diphenäthylharnstoff, aus der *l*-Base erhalten, schmilzt bei 210° .

0.1720 g Sbst.: 15.6 ccm N (18° , 759 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.41.

meso-Diphenäthyl-harnstoff schmilzt bei 153° , die Racemform, aus gleichen Teilen der *d*- und *l*-Form erhalten, bei 180° .

Die eingehendere Untersuchung dieser Substanzen wird demnächst unternommen.

Lund, April 1916

136. **Walter Friedmann:**

Einwirkung von Schwefel auf *n*-Octan unter Druck.

(Eingegangen am 5. Mai 1916.)

Markownikoff und Spady¹⁾ haben die Konstitution der »Naphthene« als hydrierte Benzolderivate dadurch bewiesen, daß sie denselben mit Hilfe von Schwefel Wasserstoff entzogen und sie in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt haben. Ihre Arbeitsweise bestand darin, daß sie Octonaphthen mit Schwefel in Einschmelz-

¹⁾ B. 20, 1851 [1887].

röhren solange auf 210—220° (später auf 220—230°) erhitzten, bis bei Öffnen der Röhren keine Schwefelwasserstoff-Entwicklung mehr bemerkbar war. Aus dem Reaktionsprodukte wurde *m*-Xylol in Ausbeuten von 3—4.3 % als Trinitro-*m*-xylol isoliert. Die geringe Ausbeute führt Markownikoff hauptsächlich auf die starke Verkohlung während des Erwärmens mit Schwefel, ferner auf die Bildung von hochsiedenden schwefelhaltigen Produkten zurück, über die aber weitere Angaben fehlen. Eigene Versuche, über die später berichtet werden wird, sollten die Natur der bei dieser Reaktion entstehenden schwefelhaltigen Produkte aufklären; als Ergebnis konnte die Bildung von Thiophenol-Homologen neben andern schwefelfreien aromatischen Derivaten festgestellt werden.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich nun im gleichen Sinne mit dem offenkettigen normalen Kohlenwasserstoffe der Methan-Reihe mit gleicher Kohlenstoffanzahl.

Das Resultat dieser Untersuchung vorwegnehmend, ist ein Übergang des Octans zu einem Thiophenderivat, $C_8H_{12}S$, und zu einem Thiophthen-Körper, $C_8H_6S_2$, in geringen Mengen festgestellt worden, wobei ca. 15 % des Ausgangsmaterials als verkohlte Masse verloren gehen.

Abgesehen von der Überführung von Olefinbenzolen in Thiophenderivate unterscheidet sich diese Synthese von den sonst bekannten Thiophensynthesen dadurch, daß bei letzteren das Ausgangsmaterial stets sauerstoffhaltige Körper [Dicarbonsäuren¹), Diketone²), Ketonsäuren³)] mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffen sind, bei denen sich der Ringschluß durch Schwefel nach Abspaltung des Sauerstoffs als H_2O vollzieht.

Infolge der bei vorliegender Reaktion erhaltenen geringen Ausbeute an Thiophen- und Thiophthenkörpern könnte es scheinen, als ob diese sich auf Grund einer Nebenreaktion bilden, ähnlich wie nach Haber⁴) die Benzolbildung als Nebenreaktion bei der Zersetzung höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe schon bei Temperaturen zwischen 600° und 800° auftritt. Bei letzteren werden Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe aus dem pyrogen entstandenen Acetylen gebildet. Tatsächlich ist man auch zum Thiophen⁵) und Thiophthen⁶) durch Einwirkung von Schwefel auf Acetylen gelangt, so daß auch in unserm Falle, wo die starke Kohleausscheidung den

¹) B. 18, 454 [1885].

²) B. 18, 367 u. 2251 [1885].

³) B. 19, 551 [1886].

⁴) Haber, B. 29, 2699 [1896].

⁵) Victor Meyer, Thiophen-Gruppe S. 16; Steinkopf, A. 403, 1 [1914].

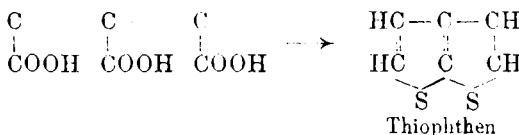
⁶) Capelle, Bl. [4] 3, 151 [1908].

weitgehendsten Zerfall des Octans anzeigen, die Möglichkeit für den Aufbau von $C_8H_{12}S$ und $C_8H_8S_2$ aus Spaltstücken besteht.

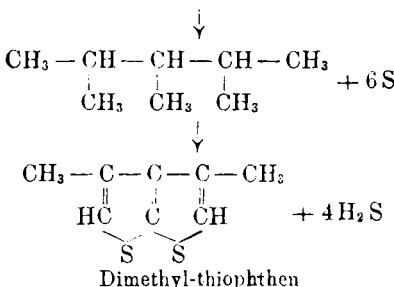
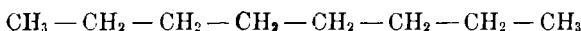
Befremdend ist es dann allerdings, daß nicht auch Spaltstücke mit 4, 5, 6 oder 7 Kohlenstoff-Atomen gefunden werden konnten. Unter Zugrundelegung obiger Annahme müßte das Octan vorübergehend in alkylierte Acetylen-Derivate zerfallen, die dann mit Hilfe des Schwefels wieder zusammenentreten unter Bildung substituierter Thiophen- und Thiophthen-Derivate mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen wie das Ausgangsmaterial.

Diese Erklärung der Reaktion dürfte nicht ausreichen, plausibler erscheint dagegen die folgende:

Das Thiophthen, $C_6H_4S_2$, wird in geringen Mengen (außer bei der erwähnten Einwirkung von Schwefel auf Acetylen) aus Tricarbon-säuren¹⁾, wie Citronensäure, Tricarballylsäure, Aconitsäure, beim Erhitzen mit Schwefelphosphor erhalten. Die Säuren enthalten im Molekül die Kombination:



Aus diesem Übergange kann man für das normale Octan eine Umlagerung in ein entsprechend verzweigtes Iso-octan herleiten.



In entsprechender Weise läßt sich die Bildung des Thiophen-derivates erklären. Für diese Umlagerung des normalen Octans in ein verzweigtes scheint auch das Verhalten des Octans bei der Druck-erhitzung im Einschlußrohr ohne Anwendung von Schwefel zu sprechen. Wie im experimentellen Teile gezeigt wird, liefert ein so behandeltes Octan bei darauffolgender Destillation Fraktionen, die zwischen 118° und 127° sieden, mit verschiedenen spezifischen Gewichten, wodurch

¹⁾ B. 19, 2444 [1886]; Am. Soc. 21, 381 [1899]; B. 37, 3350 [1904]; Bl. [4] 3, 150, 154 [1908].

Andeutungen dafür bestehen, daß nach der Druckerhitzung Gemische vorliegen. Eine Erklärung für derartige Umlagerungen eines Kohlenwasserstoffes mit normaler Kohlenstoffkette in einen mit verzweigter mag in ähnlichen Wasserstoffwanderungen zu finden sein, wie sie Haber bei der pyrogenen Zersetzung höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe annimmt.

Als typische Reaktion aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen, die nur wenige Sekunden auf 600—800° erhitzt worden sind, betrachtet Haber ihre Spaltung in kleine Moleküle. Bei dieser Spaltung wird weder Wasserstoff noch Kohlenstoff in elementarer Form frei, vielmehr verschiebt sich ein Wasserstoffatom von seiner Bindungsstelle zum benachbarten Kohlenstoffatom; zugleich wird die Bindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen gelöst. So liefert Hexan Amylen und Methan.

In unserm Falle, wo nur Temperaturen von 270—280° angewandt wurden, haben wir es unzweifelhaft nicht mit einer pyrogenen Reaktion zu tun. Immerhin könnte man mit Hinsicht darauf, daß das Ausgangsmaterial 150—160° über seinem Siedepunkt erhitzt wird, von einer subpyrogenen Reaktion sprechen. Der geringeren Menge zugeführter Wärmeenergie entsprechend, tritt nun keine so weitgehende Umlagerung wie bei den pyrogenen Reaktionen ein, oder, besser gesagt, die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung bleibt bestehen, während die Wasserstoffwanderung von einem Kohlenstoffatom zu einem benachbarten vor sich geht. Die dann erfolgende Wasserstoffabspaltung ist aber nicht auf pyrogenen Einfluß zurückzuführen, sie liegt vielmehr in der Natur des einen an der Reaktion beteiligten Komponenten — des Schwefels. Auf jeden Fall aber dürfte die Bildung des Thiophen- und Thiophthen-Derivates aus einem Methan-Kohlenwasserstoff zeigen, daß der Schwefel unter den hier gegebenen Bedingungen auf diese Körperlasse sehr wohl auch substituierend wirken kann.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangspunkt diente normales Octan aus Octyljodid von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, ferner auf gleiche Weise hergestellte Präparate von Th. Schuchardt, Görlitz und Merck, Darmstadt. Alle drei Präparate erwiesen sich als gleichwertig; nach einmaligem Destillieren über metallischem Natrium gingen 98—99% zwischen 124.5° und 125° über; das Destillat hatte ein spez. Gewicht von 0.7048 bei 20°. Zur Prüfung auf etwa beigemengte ungesättigte Kohlenwasserstoffe wurde nach Frank¹⁾ n_{D}^{20} -Bromid-Bromat-Lösung verwandt; eine Bromzahl wurde nicht erhalten, so daß sich das Ausgangsmaterial als frei von ungesättigten Kohlenwasserstoffen erwies.

¹⁾ Lunge, Chem.-techn. Unters.-Methoden. III, Bd. II, S. 755.

Die Einschlußröhren bestanden aus Durax-Glas, 18 mm weit. 100 g Octan wurden in Portionen von 25 g auf 4 Röhren verteilt, denen je 6 g Schwefel zugesetzt wurden. Die gut durchgeschüttelten Röhren wurden dann 24 Stunden bei 270—280° erhitzt. Beim Öffnen der erkalteten Röhren war außerordentlich starker Druck darin, der teilweise von Schwefelwasserstoff, teilweise von anderen noch nicht untersuchten Gasen herrührt.

Die Röhrenwandungen waren von einer dünnen Kohleschicht überzogen, an dem unteren Teil hatte sich eine feste, mit Schwefel durchsetzte, kohlige Masse abgesetzt. Die von der Kohle abfiltrierte rotbraune Flüssigkeitsmenge betrug 87 g, sie besaß einen unerträglichen Geruch.

Da die Ausbeute an dem Thiophen- und dem Thiophthenkörper äußerst gering war, wurde so verfahren, daß von dem Reaktionsprodukt im Vakuum das nicht angegriffene Octan abdestilliert und dieses von neuem der Erhitzung mit Schwefel unterworfen wurde. Auf diese Weise konnten das zweite Mal 65 g, das dritte Mal 42 g des ursprünglichen Ausgangsmaterials wieder verarbeitet werden. Die so gesammelten Destillations-Rückstände wurden bei 8 mm destilliert; hierbei gingen zwischen 35° und 55° ein Gemisch von Octan und dem Thiophenkörper über, zwischen 55° und 60° der fast reine Thiophenkörper.

Da der Thiophthenkörper äußerst leicht löslich in dem Thiophen-Derivat ist, empfiehlt es sich, nachdem die Hauptmenge des Thiophens übergegangen ist, den Kolben-Rückstand in ein kleineres Kölbchen umzugeßen und die Destillation ca. 1 Stunde im Wasserbade bei 75° fortzusetzen, wobei sich das Ansatzrohr vollständig im Wasser befindet. Der Kolbenrückstand erstarrt dann beim Erkalten zu einem rotbraunen Krystallbrei, der auf Ton abgepreßt hellgelb wird.

Das hierbei in den Ton eindringende Öl ist nicht untersucht worden.

1. Thiophen-Derivat, $C_8H_{12}S$.

Aus der Fraktion, die im Vakuum zwischen 35—60° überging, konnten noch reichliche Mengen des Thiophenkörpers fraktioniert werden, indem bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck

1. Fraktion . . .	127—145°
2.	145—160°
3. » . . .	160—185°

abgenommen wurden.

Die Vakuum-Fraktion 60—65° ging bei gewöhnlichem Druck zwischen 175° und 185° über und beim Rektifizieren zwischen 179° und 180°. Die Ausbeute an dem so erhaltenen reinen Körper betrug 2.3 %.

Das spezifische Gewicht der bei 179—180° übergegangenen Verbindung betrug D_{21} 0.9386.

0.1441 g A-Sbst.: 0.3620 g CO₂, 0.1156 g H₂O. — 0.1415 g A-Sbst.
0.3562 g CO₂, 0.1147 g H₂O. — 0.1921 g A-Sbst.: 0.3110 g BaSO₄.
C₈H₁₂S. Ber. C 68.57, H 8.57, S 22.86.
Gef. » 68.51, 68.65, » 8.98, 9.07, » 22.34.

Der Körper gibt die Indophenin-Reaktion mit einem Stich ins Violette, ebenso die Laubenheimersche Reaktion.

Die Verbindung erwies sich ferner dadurch als ein Thiophenderivat, daß mit Hilfe von alkoholischer Quecksilberchlorid-Lösung¹⁾ ein Additionsprodukt erhalten wurde, welches in einen alkohollöslichen, bei 165—166° schmelzenden Körper und in einen alkoholunlöslichen, mit wenig glattem Schmelzpunkt (ca. 230°) zerlegt werden konnte.

Einwirkung von Brom.

Die Bromierung wurde in der Weise ausgeführt, daß mit Bromwasser im Überschuß längere Zeit geschüttelt und das Reaktionsprodukt über Nacht stehen gelassen wurde. Dann wurde mit Chloroform extrahiert, das Lösungsmittel vertrieben und mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt.

Das ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert, die Lösung mit viel Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Das vom Lösungsmittel befreite und getrocknete Bromierungsprodukt ging zwischen 190° und 260° über, so daß ein Gemisch vorzuliegen schien. Deshalb wurden die zwischen 190° und 230° übergehenden Anteile noch einmal in der oben beschriebenen Weise bromiert und dann mit der Fraktion 230—260° vereinigt. Auf diese Weise gelang es, einen zwischen 250° und 254° übergehenden Körper zu erhalten, dessen Analyse auf ein Dibrom-Substitutionsprodukt stimmte.

0.1438 g Sbst.: 0.2039 g AgBr.

C₈H₁₀SBr₂. Ber. Br 60.15. Gef. Br 60.34.

Auf Grund dieses Bromierungsproduktes kann angenommen werden, daß zwei Kernwasserstoffe des Thiophenringes substituiert sind, daß somit in dem Körper C₈H₁₂S ein Diäthyl- oder ein Methylpropyl-thiophen vorliegt. Von den bisher bekannten isomeren Thiophenhomologen der Formel C₈H₁₂S dürften jedenfalls das α -Butyl-thiophen, Sdp. 181—182°, D_{19} 0.957²⁾ und das Tetramethyl-thiophen, 182—184°, D_{21} 0.9442³⁾ ausscheiden, während das von Mühlert⁴⁾ dargestellte Diäthyl-thiophen, Sdp. 181°, D_{14} 0.962, ebenfalls ein Dibrom-Substitutionsprodukt liefert.

¹⁾ A. 403, 64 u. 65.

²⁾ B. 17, 1516 [1884].

³⁾ B. 21, 1838 [1888].

⁴⁾ B. 19, 633 [1886].

Auch bezüglich des zuerst entstehenden Gemisches bei der Bromierung macht Muhlert die gleichen Angaben, ebenso scheint das Acetyl derivat mit dem von ihm erhaltenen übereinzustimmen.

Einwirkung von Acetylchlorid und Propionylchlorid.

3 g Thiophen-Derivat und 2 g Acetylchlorid in 20 g Petroläther gelöst wurden langsam vermittels Tropftrichter in einen Kolben fließen gelassen, welcher 6 g Aluminiumchlorid in 25 g Petroläther suspendiert enthielt. Die Reaktion trat sehr bald ein, wurde durch häufiges Schütteln beschleunigt und auf dem Wasserbade zu Ende gebracht. Dann wurde der Petroläther abgegossen, noch einmal mit Petroläther nachgespült und zur Zersetzung des zähflüssigen Additionsproduktes Eiswasser zugesetzt. Das sich hierbei ausscheidende Acetyl derivat wurde mit Äther aufgenommen, mit verdünnter Soda gewaschen und getrocknet. Das schwachgelbe, angenehm riechende Öl wurde zuerst im Vakuum bei 8 mm destilliert; bis auf eine geringe Menge Vorlauf ging es zwischen 125° und 128° über. Das bei gewöhnlichem Druck rektifizierte Öl zeigte den Sdp. 252—254° (Muhlert gibt ca. 250° an), sein spez. Gewicht ist 1.205 bei 20°.

Die Analyse ergab:

0.1446 g Sbst.: 0.3512 g CO₂, 0.0994 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 0.2240 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄OS. Ber. C 65.93, H 7.69, S 17.58, O 8.80.
Gef. » 66.24, » 7.70, » 17.25, » —

Das Oxim der Acetylverbindung ist ein wenig charakteristisches gelbliches Öl.

Da nach den Angaben¹⁾ von V. Meyer zur Darstellung der α -Thiophensäure das α -Propionylthiophen glatter als das α -Acetothienon oxydiert wird, wurde das Propionyl derivat dargestellt. Die Darstellung wurde in der bei dem Acetyl derivat beschriebenen Weise durchgeführt; man erhält das Propionyl derivat in beinahe quantitativer Ausbeute als fruchtartig riechendes, gelbes Öl vom Sdp. 260—263°.

0.1552 g Sbst.: 0.3859 g CO₂, 0.1156 g H₂O. — 0.1866 g Sbst.: 0.2178 g BaSO₄.

C₁₁H₁₆OS. Ber. C 67.35, H 8.17, S 16.32, O 8.16.
Gef. » 67.81, » 8.34, » 16.08, » —

Zur Oxydation des Propionyl derivates wurde eine 2-prozentige alkalische Kaliumpermanganatlösung angewandt; obwohl vorsichtig in der Kälte gearbeitet wurde, gelang es nicht, zu einheitlichen Körnern zu kommen.

¹⁾ V. Meyer: Die Thiophengruppe, S. 189.

Thiophthen-Derivat, $C_8H_8S_2$.

Wie bereits gesagt, hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Thiophthen-Körpers ein rotbrauner Rückstand, der auf Ton abgepreßt wurde. Der dann hellgelb werdende Körper kann durch Sublimieren gereinigt werden, er ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, am wenigsten in Methylalkohol, so daß sich letzterer zum Umkristallisieren am besten eignet. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich in zentimetergroßen, farblosen, monoklinen Krystallen aus, die dem Marienglas völlig gleichen. Der Körper gibt die Indophenin-Reaktion und die Laubenheimersche Reaktion; in konzentrierter Schwefelsäure allein zeigte er intensiv gelbgrüne Fluorescenz. Die Ausbeute an Substanz vom Schmp. 116—117° betrug 2.0%.

0.1286 g Sbst.: 0.2702 g CO_2 , 0.0536 g H_2O . — 0.1242 g Sbst.: 0.3394 g $BaSO_4$.

$C_8H_8S_2$. Ber. C 57.14, H 4.76, S 38.10.
Gef. » 57.30, » 4.66, » 37.55.

In absolut-alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure im gleichen Mittel versetzt, scheidet sich beim Verdunsten im Vakuum ein Pikrat in intensiv roten Nadeln aus.

0.1397 g Sbst.: 12.9 ccm N (14°, 7.52 mm). — 0.1136 g Sbst.: 10.3 ccm N (15°, 754 mm).

$C_8H_8S_2 + C_6H_2(NO_3)_3OH$. Ber. N 10.57. Gef. N 10.87, 10.66.

Das Pikrat schmilzt bei 127—128°.

Bromierung des Körpers $C_8H_8S_2$.

Zuerst wurde mit Bromwasser bromiert, wobei ein krystallinisches Gemisch entstand, aus welchem in geringen Mengen feine, weiße Nadelchen isoliert werden konnten, die, aus Methylalkohol umkristallisiert, den Schmp. 170° zeigten.

Sehr glatt verlief die Bromierung, als in Schwefelkohlenstofflösung gearbeitet wurde. Zu 1.7 g Substanz in 20 ccm Schwefelkohlenstoff wurden unter Kühlung 3.2 g Brom in 10 ccm Schwefelkohlenstoff tropfenweise zugesetzt. Es tritt starke Abspaltung von Bromwasserstoff ein, zugleich wird die Lösung hellgelb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vertrieben. Hierbei schieden sich schon reichliche Mengen feiner Nadeln aus, die durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt wurden; aus Chloroform umkristallisiert, zeigten sie den Schmp. 170°.

0.1746 g Sbst.: 0.2013 g $AgBr$.

$C_8H_8Br_2S_2$. Ber. Br 49.08. Gef. Br 49.06.

Hieraus ergibt sich, daß zwei Wasserstoffe substituiert worden sind; danach liegt ein Dimethyl-thiophthen vor; über den Ort, den die beiden Methylgruppen einnehmen, läßt sich indessen nichts Näheres sagen.

Erhitzung von Octan unter Druck.

4 Röhren zu je 25 g wurden mit sorgfältig fraktioniertem Octan, D_{18} 0.7040, vom Sdp. 124.5—125° im Einschlußrohr aus Durax-Glas dreimal 24 Stunden auf 280° erhitzt.

Die Destillation von 100 ccm ergab folgende Zahlen:

Siedebeginn 118°:

von 118	—121.5°	D_{18}	0.7018	4 ccm
»	122.5—123.5°		0.7027	16 »
»	123.5—124.5°		0.7035	31 »
»	124.5—125.5°		0.7037	35 »
»	125.5—127°		0.7042	12 —
				98 ccm.

Diese Versuche wurden im Februar 1915 im Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe begonnen und im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im Sommer-Semester 1915 und Winter-Semester 1915/16 ausgeführt. Die gleichen Versuche mit Octylen und Octin sind bereits im Gange.

187. Walter Friedmann: Einwirkung von Schwefel auf β -Methyl-naphthalin unter Druck.

(Eingegangen am 17. Mai 1916.)

Weitere Versuche¹⁾), die sich mit der Einwirkung von Schwefel auf α -Methyl-naphthalin beschäftigten, haben ergeben, daß, je nachdem die Einschmelzröhren während des Erhitzens alle 12 Stunden geöffnet wurden oder geschlossen blieben, schwefelfreie oder geschwefelte Produkte überwogen.

Als α -Methyl-naphthalin 72 Stunden auf 320° erhitzt wurde, ohne daß die Röhren geöffnet worden, gelang es, einen Körper zu isolieren von der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}S_2$; derselbe ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; nur in siedendem Cumol geht er in Lösung und scheidet sich daraus in langen Nadeln vom Schmp. 332° aus.

0.1022 g Sbst.: 0.2879 g CO_3 , 0.0362 g H_2O . — 0.1626 g Sbst.: 0.2258 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{14}S_2$. Ber. C 77.19, H 4.09, S 18.72.

Gef. • 76.83, • 3.98, • 19.08.

β -Methyl-naphthalin ergab unter den gleichen Versuchsbedingungen²⁾ fast durchweg die den α -Verbindungen isomeren β -Verbindungen; allerdings konnte ein isomeres Picen nicht erhalten werden.

¹⁾ B. 49, 277 [1916]. ²⁾ B. 49, 281 [1916].